

#352

Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

No. H 2000-344846

(P2000-344846A)

Date of publicizing: Dec. 12, 2000

Int. Cl.	Distinguishing No.	F1	Theme code (reference)
C 08 F 299/02		C 08 F 299/02	4J011
2/44		2/44	B 4J027
C 08 G 59/20		C 08 G 59/20	4J036
59/56		59/56	

Request for examination: pending

Number of requested claims: 3 OL

Application number: No. H 11-156848

Application date: June 3, 1999

Applicant: Nippon Shokubai Co. Ltd.

1-1, 4-chome, Koraibashi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka

Inventor: Isahide Yamazaki

Nippon Shokubai Co. Ltd., 5-8, Nihigoryocho, Suita-shi, Osaka

Assigned representative: Yasuo Yasutomi, patent attorney (and 1 other)

Detailed report

(Name of invention)

radical curing type flame resistant resin composition

Abstract

(Object)

This invention offers a radical curing type flame resistant resin composition which has sufficient flame resistance and alkali resistance.

(Solution)

This invention consists of a radical curing type flame resistant resin composition which contains a radical polymerizing resin (A), an amino compound which has a triazine ring (B). The amount of amino compound which has a triazine ring (B) is 1 to 30 wt. parts per 100 wt. parts of radical polymerizing resin (A). The radical polymerizing resin (A) contains epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) obtained by reacting acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and an epoxy compound (b).

Sphere of patent request

(Claim 1)

Claim 1 is concerning a radical curing type flame resistant resin composition which contains a radical polymerizing resin (A), an amino compound which has triazine ring (B). The amount of amino compound which has a triazine ring (B) is 1 to 30 wt. parts per 100 wt. parts of radical polymerizing resin (A). The radical polymerizing resin (A) contains epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) obtained by reacting acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and an epoxy compound (b).

(Claim 2)

Claim 2 is concerning the radical curing type flame resistant resin composition in claim 1 where part or all of the epoxy compound (b) is glycidyl (meth)acrylate.

(Claim 3)

Claim 3 is concerning a product made by curing the radical curing type flame resistant resin composition stated in claim 1 or 2.

Detailed explanation of the invention

[0001]

(Technical field of this invention)

This invention is concerning a radical curing type flame resistant resin composition and cured products made from the same.

[0002]

(Prior art)

Epoxy (meth)acrylate is a polymerizing oligomer. When a radical cured type resin composition is made using this, a cured product with excellent basic performance can be acquired. Therefore, in recent years, it has been used in various applications.

[0003] Cured products acquired from a curing resin composition containing epoxy (meth)acrylate originally are organic substances that burn easily. Therefore, when it is used for finished products such as construction materials, the necessary flame resistance for fire prevention standards has to be added.

[0004] This flame resistance is normally obtained by adding a flame resistance agent such as phosphorus compounds or ester phosphate. By combining a phosphorus compound or ester phosphate with the resin, phosphorus atoms will be contained in the cured product. These phosphorus atoms are coated by phosphorus oxide on the surface during burning. Because this coating blocks oxygen, the cured product is flame resistant.

[0005] However, with only phosphorus atoms, a certain amount of phosphorus atoms in the resin composition becomes necessary. It is necessary to use a lot of expensive phosphorus compound. If the amount of phosphorus atoms is small, formation of the coating on the surface of the cured product is insufficient and it is hard to give sufficient flame resistance to the cured product. In the cured product, since the phosphorus compound or ester phosphate easily reacts with alkali substances, the cured product has poor alkali resistance.

[0006] Japan patent No. H 10-152545 discussed a flame resistant epoxy resin composition which has epoxy resin containing phosphorus atom and a curing agent containing a functional group that reacts with the epoxy group. However, in this case,

since curing is by reaction of the epoxy group, when compared to radical curing type resin composition, curing is bad. As a result, the productivity when a molded product is produced using the resin becomes low.

[0007]

(Problem that this invention tries to solve)

This invention considered the current situation above, and its object is to offer a radical curing type flame resistant resin composition which has sufficient flame resistance and alkali resistance.

[0008]

(Steps for solution)

This invention is concerning a radical curing type flame resistant resin composition which contains a radical polymerizing resin (A), an amino compound which has a triazine ring (B). The amount of amino compound which has a triazine ring (B) is 1 to 30 wt. parts per 100 wt. parts of radical polymerizing resin (A). The radical polymerizing resin (A) contains epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) obtained by reacting acid ester (meth)acrylate phosphate (a) with an epoxy compound (b).

[0009] This invention is also concerning products made by curing the radical curing type flame resistant resin composition above.

[0010] The radical curing type flame resistant resin composition of this invention contains a radical polymerizing resin (A), an amino compound which has a triazine ring (B). The radical polymerizing resin (A) in this invention is polymerized by a radical polymerization reaction. It contains epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) obtained by reacting acid ester (meth)acrylate phosphate (a) with an epoxy compound (b).

[0011] The acid ester (meth)acrylate phosphate (a) forms an epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) by reacting with an epoxy compound (b). It is not specifically restricted as long as it is a compound that has at least one active hydrogen group which reacts with an epoxy group, in other words, a (P-OH) group and (meth)acryloyl group. The ester phosphate bond of the above acid ester (meth)acrylate phosphate (a) is formed by condensation of a phosphoric acid group and a hydroxyl group. Examples of the acid ester (meth)acrylate phosphate (a) include, for example, mono (2-(meth)acryloyl oxy ethyl) acid phosphate, di(2-(meth)acryloyl oxy ethyl)acid phosphate, mono(2-(meth)acryloyl oxy propyl) acid phosphate, di (2-(meth)acryloyl oxy propyl) acid phosphate, mono (3-(meth)acryloyl oxy propyl) acid phosphate, di(3-(meth)acryloyl oxy propyl) acid phosphate, mono (2-(meth)acryloyl oxy ethyl) methyl acid phosphate, mono (2-(meth)acryloyl oxy ethyl) ethyl acid phosphate, (3-(meth)acryloyl oxy propyl) (2-(meth)acryloyl oxy ethyl) acid phosphate, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0012] It is possible that part of the above acid ester (meth)acrylate phosphate (a) is substituted with unsaturated-basic acid that has a carboxyl group of (meth)acrylate, etc and is reacted with an epoxy compound (b).

[0013] As long as the above epoxy compound (b) has at least one epoxy group and/or glycidyl group in the molecule, is not specifically restricted. For instance, there are

radical polymerizing compounds which have a glycidyl group, bisphenol type epoxy compounds, novolac type epoxy compounds, bis phenol hydride type epoxy compounds, novolac hydride type epoxy compounds, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds. The radical polymerizing compound which has the above glycidyl group is not specifically restricted. For example, there are glycidyl (meth)acrylate, allyl glycidyl ether, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0014] The above bis phenol type epoxy compound and bis phenol hydride type epoxy compound are not specifically restricted. For example, there are epoxy compounds of the glycidyl ether type acquired by reacting epichlorohydrin or methyl epichlorohydrin and bis phenol A, bis phenol F or bis phenol S; epoxy compounds acquired by reacting alkylene oxide addition products of bis phenol A, bis phenol F, or bis phenol S and epichlorohydrin or methyl epichlorohydrin; and hydride products of these epoxy compounds. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0015] The novolac type epoxy compound and hydride novolac type epoxy compound is not specifically restricted. For example, there are epoxy compounds acquired by reacting phenol novolac or cresol novolac and epichlorohydrin or methyl epichlorohydrin or hydrides of these epoxy compounds. These can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0016] Since reaction with acid ester (meth)acrylate phosphate (a) is appropriate, it is preferred that part or all of the above epoxy compound (b) is glycidyl (meth)acrylate. This prevents gelling during the reaction of acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and epoxy compound (b). The viscosity of the acquired epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) will be appropriate. Since the molecular weight is relatively low for epoxy compounds (b) such as glycidyl (meth)acrylate, it is possible to increase the amount of phosphorus atoms in the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C). Formulating a radical polymerizing resin (A) with the appropriate amount of phosphorus atoms becomes easy.

[0017] Is not specifically restricted on the ratio of glycidyl (meth)acrylate in the above epoxy compound (b). However, 40 to 100 mol % is suitable based on the amount of epoxy. If it is less than 40 mol %, reaction may be promoted in excess. More preferably, it is 60 to 100 mol %.

[0018] The reacted ratio of the above acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and epoxy compound (b) is not specifically restricted. However, the ratio of the total amount of epoxy group and/or glycidyl group of epoxy compound (b) should be 0.5 to 1.5 per the total amount of P-OH group in the acid ester (meth)acrylate phosphate (a). If it is less than 0.5, since the amount of P-OH group of epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) becomes too much, water resistance of the cured product becomes inferior. On the other hand, if it exceeds 1.5, the amount of epoxy group and/or glycidyl group of epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) becomes too much. Therefore, it reacts with the amino compound (B) that has a triazine ring during storing of the resin and shelf life becomes inferior. It may also influence the curing structure of the radical curing resin composition. More preferably, it is 0.8 to 1.2.

[0019] A reactive catalyst may be added to promote the reaction of the above acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and the above epoxy compound (b). To prevent gelling

during the reaction, a polymerization prohibiting agent or molecular oxygen may be added.

[0020] As the above reaction catalyst, for example, there are amine groups such as triethyl amine, acid addition products of amine groups, quaternary ammonium salts such as triethyl benzyl ammonium chloride, amide groups, imidazole groups, pyridine groups, phosphin groups such as triphenyl phosphin, phosphonium salts of tetra bromo phosphonium bromide, sulfonium salts, sulfonic acid groups, organic metal salts such as zinc octate, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0021] The amount of reactive catalyst is not specifically restricted. However, it should be 0.005 to 3.0 wt. % per the total amount of the above ester (meth)acrylate phosphate (a) and the above epoxy compound (b).

[0022] The polymerization prohibiting agent may be, for example, hydroquinone, methyl hydroquinone, p-1-butyl catechol, 2-t-butyl hydroquinone, tolhydroquinone, trimethyl hydroquinone, p-benzoquinone, naphthoquinone, methoxy hydroquinone, phenothiazine, methyl benzoquinone, 2,5-di-t-butyl hydroquinone, 2,5-di-t-butyl benzoquinone, 2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl, copper naphtate, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0023] The molecular oxygen may be, for example, oxygen gas or a mixture of oxygen and an inactive gas such as nitrogen. The molecular oxygen can be supplied by blowing it into the reaction system or so-called bubbling. To prevent gelling by polymerization sufficiently, both a polymerization prohibiting agent and molecular oxygen should be used.

[0024] During reaction of the acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and the epoxy compound (b), a radical polymerizing monomer or solvent may co-exist in the reaction system if necessary. The reaction temperature and reaction time are not specifically restricted, and they can be chosen appropriately in accordance with the properties of the acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and the epoxy compound (b) or the amount of reactive catalyst.

[0025] The average molecular weight of the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) in this invention should be in the range of 300 to 6000. If it is less than 300, various physical properties of the cured product such as flexibility become inferior. On the other hand, if it exceeds 6000, the viscosity of the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) becomes high, and workability drops. More preferably, the range is 300 to 2000.

[0026] So that the cured product can have sufficient basic properties, the radical polymerizing resin (A) in this invention should consist of a mixture of radical polymerizing oligomer which contains epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) and a radical polymerizing monomer.

[0027] The radical polymerizing oligomer should have at least two radical polymerizing groups in the molecule. If it has just one, the cured product may have inferior basic properties such as strength. In addition to the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) above, the radical polymerizing oligomer can contain other radical polymerizing oligomers.

[0028] The kind of additional radical polymerizing oligomers is not specifically restricted. For instance, there are unsaturated polyester, epoxy (meth)acrylate, urethane (meth)acrylate, polyester (meth)acrylate, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0029] As long as the radical polymerizing monomer above has unsaturated bonds which can be polymerized and reacted with the radical polymerizing oligomer, it is not specifically restricted. For example, there are styrene, α -methyl styrene, vinyl toluene, divinyl benzene, diallyl phthalate, N-vinyl pyrrolidone, diethylene glycol divinyl ether, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, methoxy ethylene glycol (meth)acrylate, 2-phenoxy ethyl (meth)acrylate, dicyclopentenyl oxy ethyl (meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexane diol di(meth)acrylate, trimethylol propane tri(meth)acrylate, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0030] The ratio of radical polymerizing oligomer which contains the above epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) and the above radical polymerizing monomer is not specifically restricted. However, it should be in the range of 2/8 to 9/1. If the radical polymerizing oligomer is more than 9/1 ratio, the viscosity of the resin composition becomes high, and workability drops. At the same time, the curing feature drops. On the other hand, if the radical polymerizing oligomer is less than 2/8, the flame resistance of the cured product is lowered. More preferably, it is in the range of 4/6 to 8/2.

[0031] The epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) above reacts acid ester (meth)acrylate phosphate (a) and epoxy compound (b) and introduces shared phosphorus atoms which are bonded to the resin frame. This guarantees that the cured product which consists of the radical curing type frame resistance resin composition of this invention containing epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) will have sufficient heat resistance, water resistance, electrical properties, and mechanical properties. When the resin is cured, the phosphorus compound will not bleed, and uniform flame resistance can be acquired.

[0032] The amount of epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) in the radical polymerizing resin (A) of this invention is not specifically restricted. It can be adjusted so that the number of phosphorus atoms in the radical polymerizing resin (A) will be a predetermined amount. The number of phosphorus atoms in the radical polymerizing resin (A) should be 0.5 to 10.0 wt. %. If it is less than 0.5 wt. %, the flame resistance of the cured product may become low. On the other hand, if it exceeds 10.0 wt. %, the cost of the resin composition may become high. More preferably, it is in the range of 1.0 to 10.0 wt. %.

[0033] As long as the amino compound which has a triazine ring (B) in this invention has at least one triazine ring on average in the molecule, it is not specifically restricted. Examples include melamine, isomelamine, benzoguanamine, acetoguanamine, guanyl melamine, methylol products of these compound, alkyl ether substance, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds. Among the amino compounds with the above triazine ring; melamine, isomelamine, benzoguanamine, acetoguanamine, guanyl melamine, etc., are suitable. Among these, benzoguanamine is most preferred since it has good mutual solubility with the radical polymerizing resin.

[0034] The amount of amino compound which has a triazine ring (B) in the above is 1 to 30 wt. parts per 100 wt. parts of the radical polymerizing resin (A). If it is less than 1 wt. part, the flame resistance of the cured product drops. At the same time, chemical resistance such as alkali resistance will be lower. On the other hand, if it exceeds 30 wt. parts, the amino compound which has a triazine ring (B) cannot be dissolved in the resin

composition and it will be deposited. Preferably, it is 5 to 30 wt. parts, more preferably 10 to 30 wt. parts.

[0035] The amino compound which has a triazine ring (B) can be mixed into the radical polymerizing resin at any time, and it is not specifically restricted. For example, it can be done during synthesis of the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C), during mixing of the epoxy (meth)acrylate containing phosphorus (C) and polymerizing unsaturated monomer, etc.

[0036] Both the amount of phosphorus in the radical polymerizing resin (A) and the amount of amino compound which has a triazine ring (B) in the radical polymerizing resin (A) contribute to the flame resistance of the cured product. Since the radical polymerizing resin (A) has an ester phosphate bond, the alkali resistance of the cured product drops. However, the amino compound which has a triazine ring (B) prevents a drop in alkali resistance. By achieving an appropriate balance of amino compound which has a triazine ring (B) and the amount of ester phosphate bond, the cured product will have sufficient alkali resistance.

[0037] In order to produce the desired physical properties such as flame resistance in the cured product, it is possible to add an inorganic filler to the radical curing type flame resistant composition of this invention. Suitable fillers include, for example, aluminum hydroxide, calcium carbonate, barium sulfate, alumina, metal powder, kaolin, clay, talc, milled fiber, silicon, diatomaceous earth, crystallizing silica, molten silica, glass, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds. Aluminum hydroxide is best since it is easily molded and it improves flame resistance greatly.

[0038] The amount of inorganic filler should be 20 to 80 wt. % of the entire amount of radical curing type flame resistant resin composition. If it is less than 20 wt. %, the physical properties of the cured product become insufficient. On the other hand, if it exceeds 80 wt. %, curing of the resin composition becomes inferior, and the cured product may have insufficient flexibility. More preferably, it is 30 to 70 wt. %.

[0039] It is possible to add reinforcing fiber to the radical curing type flame resistant resin composition of this invention in order to improve various physical properties such as cured strength. The type of reinforcing fiber is not specifically restricted. For instance, there are inorganic fibers such as glass fiber, carbon fiber; organic fibers such as vinylon, phenol, teflon, alamide, and polyester. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0040] The shape of the above reinforcing fiber is not specifically restricted. For example, it can be chopped strand mat, preformed mat, continuous strand mat, surfacing mat; chopped fiber, rope, non-woven fabric, etc.

[0041] In order to improve the flame resistance of the cured product, it is possible to add a flame resistance agent to the radical curing type flame resistant composition of this invention. The type of flame resistant agent is not specifically restricted. For example, agents normally used for radical curing type flame resistant resin are suitable. Among these, flame resistant agents which do not include halogen atoms are preferred for environmental considerations because they do not produce dioxins during burning.

[0042] The type of flame resistant agent which does not have halogen atoms in the molecule is not specifically restricted. For example, there are ester phosphates such as triphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, resorcin diphenyl phosphate, tri ((meth) acryloyl oxyethyl) phosphate; phosphorus compounds such as ammonium polyphosphate;

phosphorus - amino composite compounds such as melamine phosphate salt, guanizine phosphate; borate compounds such as zinc borate, aluminum borate, etc.

[0043] In order to improve dispersion and curing of the resin composition or various physical properties of the cured product, it is possible to add other resin components or additives to the radical curing type flame resistant composition of this invention.

[0044] In order to increase curing speed and improve manufacturing efficiency, a curing agent may be added to the radical curing type flame resistant composition of this invention. To adjust curing, it is possible to add a curing promoting agent. These curing agents and curing promoting agents can be added to radical curing type flame resistant resin composition beforehand, or they can be added before curing. However, the time they are added determines the pot life of the resin composition.

[0045] The type of curing agent is not specifically restricted. For example, there are organic peroxides such as benzoyl peroxide, t-butyl peroxy benzoate, methyl ethyl ketone peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide; azo compounds, etc. They can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0046] The amount of curing agent is not specifically restricted. However, 0.05 to 10 wt. % is preferred per 100 wt. parts of the radical curing type flame resistant resin composition. If it is less than 0.05 wt. %, the curing speed of the resin composition becomes slow, and manufacturing efficiency may be inferior. On the other hand, if it exceeds 10 wt. %, curing speed of the resin composition becomes too fast, and it may show inferior workability.

[0047] The radical curing type flame resistant resin composition of this invention is suitable for molded products which demand flame resistance such as vehicles and mechanical parts, construction materials, containers, electronic and electric parts, precise machines, film, sheet, pipe, etc.

[0048] The cured product in this invention consists of the radical curing type flame resistant resin composition of this invention. It can be cured by conventional curing methods and process conditions. The cured product will have both sufficient flame resistance and alkali resistance, and it can be used for various applications. This cured product is also a part of this invention.

[0049]

(Examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained in more detail listing examples of practice. However, this invention is not restricted to these examples of practice only. Also, "part" means "weight part".

[0050]

Preparation example 1

185 parts of Araldide GY-250 (product name; manufactured by Chiba Gaigy) which is a bis phenol type epoxy compound with 185 average epoxy amount, 142 parts of glycidyl methacrylate, 0.10 part of hydroquinone, and 2.4 parts of triethyl amine were put in a four opening flask with a thermometer, stirrer, gas supply tube, and reflux cooling tube and the temperature was raised to 115°C. After that, 231 parts of Lite Ester P-1M (product name, manufactured by Kyoei Kagakush) ester phosphate (meth)acrylate were dropped in air. After that, it was reacted for 1.5 hour at 115°C, and an epoxy

methacrylate containing phosphorus was acquired. In addition, 159 parts of benzoguanamine and 239 parts of styrene were combined. The radical curing type flame resistant resin composition (1) according to this invention was acquired.

[0052]

Preparation example 2

The same reaction container as example 1 above was used to combine 284 parts of glycidyl methacrylate, 0.10 part of hydroquinone, and 2.4 parts of triethyl amine. The temperature was raised to 115°C. After that, 231 parts of Lite Ester P-1M (product name, manufactured by Kyoei Kagakush) ester phosphate (meth)acrylate were dropped in air. After that, it was reacted for 1.5 hours at 115°C, and epoxy methacrylate containing phosphorus was acquired. In addition, 110 parts of benzoguanamine and 221 parts of styrene were combined. The radical curing type flame resistant resin composition (2) according to this invention was acquired.

[0052]

Preparation example 3

The same reaction container as example 1 above was used to mix 284 parts of glycidyl methacrylate, 0.10 part of hydroquinone, 2.4 parts of triethyl amine, and 110 parts of benzoguanamine. The temperature was raised to 115°C. After that, 231 parts of Lite Ester P-1M ester phosphate (meth)acrylate (product name, manufactured by Kyoei Kagakush) were dropped in air. After that, it was reacted for 1.5 hours at 115°C, and an epoxy methacrylate containing phosphorus that also contains benzoguanamine was acquired. In addition, 221 parts of styrene were added. The radical curing type flame resistant resin composition (3) according to this invention was acquired.

[0053]

Preparation example for comparison 1

Following same procedures as preparation example 1, an epoxy methacrylate containing phosphorus was acquired. Then 239 parts of styrene were added, and the radical curing type resin composition (1) in the examples of comparison was acquired.

[0054]

Preparation example for comparison 2

The reaction container in example 1 was used to mix 370 parts of Araldide GY-250, 172 parts of methacrylic acid, 0.10 part of hydroquinone, and 2.3 parts of triethyl amine were. After that, it was reacted for 6.5 hours at 115°C, and an epoxy methacrylate was acquired. In addition, 154 parts of benzoguanamine and 232 parts of styrene were combined. The radical curing type flame resistant resin composition (2) in the examples of comparison was acquired.

[0055]

Example of practice

100 wt. parts of each radical curing type flame resistance resin composition (1) to (3) that were acquired in examples 1 to 3, 150 wt. parts of aluminum hydroxide (product name "Hidilite H-321", manufactured by Showa Denko), and 1.0 wt. part of curing agent

(product name "Perbutyl Z" manufactured by Nippon Yushisha) were combined and mixed uniformly. Radical curing type flame resistant resin compositions (1) to (3) with a curing agent was each prepared. Next, each radical curing type flame resistant resin with curing agent was poured into a glass case with 3 mm spacers between them, and it was cured in a hot air circulating oven for 30 minutes at 100°C and then for 30 minutes at 175°C. After curing, it was cooled to room temperature, the glass plate was removed, and cured products (1) to (3) were acquired. Cured products (1) to (3) were evaluated by the following method. The results are shown in table 1.

[0056]

Evaluation method

(1) Flame resistance test

The cured product was cut into strips that were 70 mm long and 6.5 ± 0.5 mm wide to make samples for flame resistance testing. These samples were evaluated following JIS K 7201 (1995) "Burning test method of polymer material by oxygen index method". The oxygen index is an index which indicates flame resistance. It represents the lowest oxygen concentration in % which is necessary for continuous burning. Material with a high value has high self extinguishing feature and is hard to burn. It has a high flame resistance.

[0057]

(2) Alkali resistance test

The cured product was immersed in a solution which contained 10 wt. % of sodium hydroxide for 1 hour at 80°C. After immersing, whitening of the surface of the cured product was observed by eye, and it was evaluated by the following standard.

A: not whitened at all, and there is no change in appearance.

B: slightly whitened, but hardly any change in appearance.

C: partially whitened

D: entirely whitened

[0058]

Example of comparison

Radical curing type resin compositions (1) and (2) from examples of comparison 1 and 2 were used to prepare cured samples following the same procedures as the examples of practice. Cured samples from the examples of comparison (1) and (2) were evaluated the same as the examples of practice. The results are shown in table 1.

[0059]

table 1

	ex. of practice			Ex. of comparison	
	cured product			cured product of comparison	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)
flame resistance	48	47	47	45	35

oxygen index					
alkali resistance	B	B	A	D	C

[0060] As is obvious from table 1, examples of practice (1) to (3) all have a high oxygen index. They have sufficient flame resistance. Since the surface of the cured product was hardly changed by the alkali resistance test, it had excellent alkali resistance .

[0061] Compared to the above, example of comparison (1) had flame resistance to some degree although it was inferior to the product of this invention. However, its alkali resistance was bad. Since the cured product from example of comparison (2) did not have phosphorus atoms, its oxygen index was low, and its flame resistance was inferior.

[0062]

(Effects of this invention)

The flame resistant resin composition of this invention has the above constitution, and it has sufficient flame resistance and also has sufficient alkali resistance. In addition, the cured product of this invention has sufficient flame resistance and also has sufficient alkali resistance. Therefore, it can be used for various applications.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344846

(P2000-344846A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 299/02		C 0 8 F 299/02	4 J 0 1 1
2/44		2/44	B 4 J 0 2 7
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	4 J 0 3 6
59/56		59/56	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-156848	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年6月3日 (1999. 6. 3)	(72) 発明者	山▲崎▼ 勇英 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 充分な難燃性と耐アルカリ性とを有するラジカル硬化型難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ラジカル重合性樹脂 (A)、及び、トリアジン環を有するアミノ化合物 (B) を含むラジカル硬化型難燃性樹脂組成物であって、該トリアジン環を有するアミノ化合物 (B) の含有量は、該ラジカル重合性樹脂 (A) 100重量部に対して、1~30重量部であり、該ラジカル重合性樹脂 (A) は、酸性リン酸エステル (メタ) アクリレート (a) とエポキシ化合物 (b) とを反応させてなるリン含有エポキシ (メタ) アクリレート (c) を必須成分として含有するラジカル硬化型難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合性樹脂（A）、及び、トリアジン環を有するアミノ化合物（B）を含むラジカル硬化型難燃性樹脂組成物であって、該トリアジン環を有するアミノ化合物（B）の含有量は、該ラジカル重合性樹脂（A）100重量部に対して、1～30重量部であり、該ラジカル重合性樹脂（A）は、酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）とエポキシ化合物（b）とを反応させてなるリン含有エポキシ（メタ）アクリレート（C）を必須成分として含有することを特徴とするラジカル硬化型難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 前記エポキシ化合物（b）の一部又は全部は、グリシジル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項1記載のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ（メタ）アクリレートは、重合性オリゴマーであり、これを用いてラジカル硬化型樹脂組成物とした場合に、硬化後に基本性能等に優れた硬化物を与えることができることから、近年では、様々な分野において活用されるようになってきた。

【0003】エポキシ（メタ）アクリレートを含む樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、本質的に有機物としての燃えやすい性質を有しているため、例えば、建材等の成形品の分野等に用いる場合には、防火基準等を満たすに必要な難燃性を付与しなければならない。

【0004】このような難燃性は、通常は、難燃剤を配合することにより付与されており、難燃剤としてリン化合物やリン酸エステルを用いることが知られている。リン化合物やリン酸エステルを樹脂組成物に配合することによって硬化物中にリン原子が含有されることになり、そのリン原子によって、燃焼時に表面に酸化リンの被膜が形成されて、その被膜による酸素を遮蔽する作用等により、難燃性が硬化物に付与されることとなる。

【0005】しかしながら、リン原子による作用のみでは、樹脂組成物中のリン原子の含有量が一定以上必要となり、高価なリン化合物を多量に使用しなければならなかった。また、リン原子の含有量が少量では燃焼時の硬化物表面における被膜の形成が充分ではなく、硬化物に充分な難燃性を付与することはできなかった。また、このような硬化物は、リン化合物やリン酸エステルがアルカリ性物質と反応しやすいため、硬化物としての耐アルカリ性に劣ることとなるという問題があった。

【0006】特開平10-152545号公報には、リン原子含有エポキシ樹脂と、エポキシ基と反応性を有する官能基を有する硬化剤とを必須成分とする難燃性エポキシ樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これは、硬化機構がエポキシ基の反応によるものであることから、ラジカル硬化型樹脂組成物と比較すると硬化性が悪く、結果として該樹脂組成物を使用して、成形品等を生産する際の生産性が低くなる可能性がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み、充分な難燃性と耐アルカリ性とを有するラジカル硬化型難燃性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ラジカル重合性樹脂（A）、及び、トリアジン環を有するアミノ化合物（B）を含むラジカル硬化型難燃性樹脂組成物であって、上記トリアジン環を有するアミノ化合物（B）の含有量は、上記ラジカル重合性樹脂（A）100重量部に対して、1～30重量部であり、上記ラジカル重合性樹脂（A）は、酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）とエポキシ化合物（b）とを反応させてなるリン含有エポキシ（メタ）アクリレート（C）を必須成分として含有するラジカル硬化型難燃性樹脂組成物である。

【0009】本発明はまた、上記ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物を硬化してなる硬化物でもある。以下に本発明を詳述する。

【0010】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂（A）、及び、トリアジン環を有するアミノ化合物（B）を含む。本発明におけるラジカル重合性樹脂（A）は、ラジカル重合反応により硬化するものであって、酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）とエポキシ化合物（b）とを反応させてなるリン含有エポキシ（メタ）アクリレート（C）を必須成分として含有する。

【0011】上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）としては、エポキシ化合物（b）と反応してリン含有エポキシ（メタ）アクリレート（C）を形成するものであって、少なくとも1個のエポキシ基と反応する活性水素基、すなわち、（P-OH）基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物であれば特に限定されない。なお、上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）のリン酸エステル結合としては、リン酸基と水酸基との縮合した結合が挙げられる。上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（a）としては、例えば、モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、ジ（2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッド

ホスフェート、モノ（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、ジ（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、モノ（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）メチルアシッドホスフェート、モノ（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）エチルアシッドホスフェート、（３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００１２】上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）の一部を、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸に置き換えて、エポキシ化合物（ｂ）と反応させてもよい。

【００１３】上記エポキシ化合物（ｂ）としては、分子内に１個以上のエポキシ基及び／又はグリシジル基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、グリシジル基を有するラジカル重合性化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記グリシジル基を有するラジカル重合性化合物としては特に限定されず、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００１４】上記ビスフェノール型エポキシ化合物及び水素化ビスフェノール型エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンと、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ又はビスフェノールＳとの反応により得られるグリシジルーテル型のエポキシ化合物；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ又はビスフェノールＳのアルキレンオキサイド付加物と、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ化合物；これらのエポキシ化合物の水素化物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００１５】上記ノボラック型エポキシ化合物及び水素化ノボラック型エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック又はクレゾールノボラックと、エピクロロヒドリン又はメチルエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ化合物；これらのエポキシ化合物の水素化物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００１６】酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）との反応が適度となることから、上記エポキシ化合物（ｂ）の一部又は全部は、グリシジル（メタ）アクリレートであることが好ましい。これにより、酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）とエポキシ化合

物（ｂ）との反応においてゲル化が防止され、得られるリン含有エポキシ（メタ）アクリレート（Ｃ）の粘度が適度なものとなる。また、グリシジル（メタ）アクリレートのようなエポキシ化合物（ｂ）は分子量が比較的低いため、リン含有エポキシ（メタ）アクリレート（Ｃ）におけるリン原子の含有量を多くすることができることから、リン原子の含有量が所定量であるラジカル重合性樹脂（Ａ）を得るための配合の設定が容易となる。

【００１７】上記エポキシ化合物（ｂ）における上記グリシジル（メタ）アクリレートの使用割合としては特に限定されないが、エポキシ基の全モル数を基準として、４０～１００モル％が好ましい。４０モル％未満であると、反応が過剰に促進されるおそれがある。より好ましくは、６０～１００モル％である。

【００１８】上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）とエポキシ化合物（ｂ）との反応割合としては特に限定されないが、酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）が有するＰ－ＯＨ基の合計量に対して、エポキシ化合物（ｂ）が有するエポキシ基及び／又はグリシジル基の合計量の比率が０．５～１．５となるように設定することが好ましい。０．５未満であると、リン含有エポキシ（メタ）アクリレート（Ｃ）が有するＰ－ＯＨ基が多すぎることをため、樹脂組成物からなる硬化物の耐水性等が劣るおそれがあり、１．５を超えると、リン含有エポキシ（メタ）アクリレート（Ｃ）が有するエポキシ基及び／又はグリシジル基が多すぎることをため、樹脂組成物の貯蔵中にトリアジン環を有するアミノ化合物（Ｂ）と反応して貯蔵安定性が低下するおそれがあり、また、ラジカル硬化型である樹脂組成物の硬化機構に影響を与えるおそれがある。より好ましくは、０．８～１．２である。

【００１９】上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）と上記エポキシ化合物（ｂ）との反応においては、反応を促進させるために反応触媒を添加することが好ましく、反応中のゲル化を防止するために重合禁止剤や分子状酸素を添加することが好ましい。

【００２０】上記反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等のアミン類、アミン類の酸付加物、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩、アミド類、イミダゾール類、ピリジン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラプロモホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、スルホニウム塩、スルホン酸類、オクテン酸亜鉛等の有機金属塩等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００２１】上記反応触媒の添加量としては特に限定されないが、上記酸性リン酸エステル（メタ）アクリレート（ａ）と上記エポキシ化合物（ｂ）との合計量に対して、０．００５～３．０重量％に設定することが好ましい。

【0022】上記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-1-ブチルカテコール、2-tert-ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、メトキシハイドロキノン、フェノチアジン、メチルベンゾキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルベンゾキノン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、ナフテン酸銅等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】上記分子状酸素としては、例えば、空気、空気と窒素等の不活性ガスとの混合ガス等が挙げられる。上記分子状酸素は、反応系に吹き込んで、いわゆるバブリングして用いられたい。なお、重合によるゲル化を十分に防止するために、重合禁止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。

【0024】上記酸性リン酸エステル(メタ)アクリレート(a)と上記エポキシ化合物(b)との反応においては、更に必要に応じて、反応系中にラジカル重合性単量体や溶剤を共存させてもよい。上記反応の反応温度及び反応時間としては特に限定されず、上記酸性リン酸エステル(メタ)アクリレート(a)と上記エポキシ化合物(b)との反応性や上記反応触媒等の添加量等に応じて適宜設定すればよい。

【0025】本発明におけるリン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)の数平均分子量(Mn)は、300~6000であることが好ましい。300未満であると、硬化物の可撓性等の各種物性が劣り、6000を超えると、リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)の粘度が高くなり作業性が低下する。より好ましくは、300~2000である。

【0026】本発明におけるラジカル重合性樹脂(A)は、硬化物が十分な基本性能を有するものとするために、上記リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)を必須成分として含むラジカル重合性オリゴマーとラジカル重合性単量体との混合物からなるものであることが好ましい。

【0027】上記ラジカル重合性オリゴマーは、分子内にラジカル重合性基を2個以上有するものが好ましい。1個であると、硬化物が強度等の基本性能に劣るおそれがある。上記ラジカル重合性オリゴマーとしては、上記リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)の他に、その他のラジカル重合性オリゴマーを含んでもよい。

【0028】上記その他のラジカル重合性オリゴマーとしては特に限定されず、例えば、不飽和ポリエステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】上記ラジカル重合性単量体としては、ラジ

カル重合性オリゴマーと重合反応し得る不飽和結合を有する単量体であれば特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)を必須成分として含むラジカル重合性オリゴマーと、上記ラジカル重合性単量体との配合割合としては、特に限定されないが、2/8~9/1であることが好ましい。9/1よりもラジカル重合性オリゴマーが多い割合であると、樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化性が低下し、2/8よりもラジカル重合性オリゴマーが少ない割合であると、硬化物の難燃性が低下するおそれがある。より好ましくは、4/6~8/2である。

【0031】上記リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)は、酸性リン酸エステル(メタ)アクリレート(a)とエポキシ化合物(b)とを反応させて樹脂骨格に共有結合したリン原子を導入している。これにより、上記リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)を含む本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物からなる硬化物は、耐熱性、耐水性、電気特性、機械特性等が低下することなく、また、樹脂組成物を硬化物とする際に、リン化合物がブリードすることなく、均一な難燃効果を得ることができる。

【0032】本発明のラジカル重合性樹脂(A)におけるリン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)の含有量としては特に限定されないが、ラジカル重合性樹脂(A)におけるリン原子の含有量が所定量となるように調節すればよい。上記ラジカル重合性樹脂(A)におけるリン原子の含有量は、0.5~10.0重量%であることが好ましい。0.5重量%未満であると、樹脂組成物からなる硬化物の難燃性が低くなるおそれがあり、10.0重量%を超えると、樹脂組成物のコストが高くなるおそれがある。より好ましくは、1.0~10.0重量%である。

【0033】本発明におけるトリアジン環を有するアミノ化合物(B)としては、分子中に平均して1つ以上のトリアジン環を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、メラミン、イソメラミン、ベンゾグアナミン、

アセトグアナミン、グアニルメラミンやこれらの化合物のメチロール化物、アルキルエーテル物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの上記トリアジン環を有するアミノ化合物の中でも、メラミン、イソメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、グアニルメラミン等が好ましく、ラジカル重合性樹脂との相溶性が良いことから、ベンゾグアナミンがさらに好ましい。

【0034】上記トリアジン環を有するアミノ化合物(B)の含有量は、上記ラジカル重合性樹脂(A)100重量部に対して、1〜30重量部である。1重量部未満であると、硬化物の難燃性が低下するとともに、耐アルカリ性等の耐薬品性が低下することとなり、30重量部を超えると、トリアジン環を有するアミノ化合物(B)が樹脂組成物に溶解しきれずに析出することとなる。好ましくは、5〜30重量部であり、より好ましくは、10〜30重量部である。

【0035】上記トリアジン環を有するアミノ化合物(B)のラジカル重合性樹脂への混合はいずれの段階でもよく、特に限定されないが、例えば、リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)の合成段階時や、リン含有エポキシ(メタ)アクリレート(C)と重合性不飽和単量体との混合段階時等が挙げられる。

【0036】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂(A)におけるリン原子の含有量と、ラジカル重合性樹脂(A)に対するトリアジン環を有するアミノ化合物(B)の含有量とが硬化物を十分な難燃性とするに必要な量であることから、両者の相乗作用により硬化物に十分な難燃性を付与することができる。また、ラジカル重合性樹脂(A)がリン酸エステル結合を有することより、硬化物の耐アルカリ性が低下するが、充分な量のトリアジン環を有するアミノ化合物(B)が耐アルカリ性の低下を防ぎ、トリアジン環を有するアミノ化合物(B)の含有量とリン酸エステル結合の含有量とのバランスを適切にすることにより、硬化物が充分な耐アルカリ性を有することとなる。

【0037】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物には、硬化物に難燃性等の各種物性を与えるために、無機充填剤を配合してもよい。上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、金属粉末、カオリン、クレイ、タルク、ミルドファイバー、珪砂、珪藻土、結晶性シリカ、溶融シリカ、ガラス粉等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、成形性が優れていることや難燃性が大きく向上することから、水酸化アルミニウムを必須成分とすることが好ましい。

【0038】上記無機充填剤の含有量としては、ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物全量に対して、20〜80重量%であることが好ましい。20重量%未満であると、

硬化物の難燃性等の各種物性が充分でなくなるおそれがあり、80重量%を超えると、樹脂組成物の硬化性が劣り、硬化物に可撓性がなくなるおそれがある。より好ましくは、30〜70重量%である。

【0039】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物には、硬化物の強度等の各種物性を向上させるために、強化繊維を配合することができる。上記強化繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維；ビニロン、フェノール、テフロン、アラミド、ポリエステル等の有機繊維等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】上記強化繊維の形状としては特に限定されず、例えば、クロス；チョップストランドマット、プリフォームブルマット、コンテニューアンスストランドマット、サーフェーシングマット等のマット状；チョップ状；ロービング状；不織布状等が挙げられる。

【0041】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物には、硬化物の難燃性を向上させるために、難燃剤を配合することができる。上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物に通常用いられるもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硬化物が燃焼時にダイオキシンによる環境汚染を引き起こさないために、分子中にハロゲン原子を有さない難燃剤が好ましい。

【0042】上記分子中にハロゲン原子を有さない難燃剤としては特に限定されず、例えば、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシンジフェニルホスフェート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート等のリン酸エステル；ポリリン酸アンモニウム等のリン化合物；メラミンリン酸塩、リン酸グアニジン等のリン・アミノ複化合物；ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等のホウ酸化合物等が挙げられる。

【0043】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物には、樹脂組成物の分散性や硬化性及び硬化物の各種物性等の向上のために、その他の樹脂成分、ラジカル硬化型樹脂組成物用添加剤等を配合することができる。

【0044】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物には、硬化速度を高め、製造効率を改善するために、硬化剤を添加することが好ましい。また、硬化性を調節するために、硬化促進剤を添加することもできる。上記硬化剤及び上記硬化促進剤は、あらかじめラジカル硬化型難燃性樹脂組成物に添加しておいてもよいし、硬化させる際に添加してもよいが、樹脂組成物のポットライフを考慮して添加する時期を設定することが好ましい。

【0045】上記硬化剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシ

ド、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】上記硬化剤の添加量としては特に限定されないが、ラジカル硬化型難燃性樹脂組成物100重量部に対して、0.05～10重量%が好ましい。0.05重量%未満であると、樹脂組成物の硬化速度が遅くなり製造効率に劣るおそれがあり、10重量%を超えると、樹脂組成物の硬化速度が速くなり過ぎて作業性に劣るおそれがある。

【0047】本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物は、車両・機械部品、建材、コンテナ、電子・電気部品、OA機器、精密機械、フィルム、シート、パイプ等の難燃性が要求される用途の成形品としての硬化物の材料等として好適に用いることができる。

【0048】本発明の硬化物は、本発明のラジカル硬化型難燃性樹脂組成物を硬化してなるものである。上記硬化は、通常の硬化方法及び硬化条件により行うことができる。上記硬化物は、十分な難燃性と耐アルカリ性とを有するものであり、各種の用途に用いることができるものである。上記硬化物もまた、本発明の一つである。

【0049】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」は、「重量部」を示す。

【0050】調製例1

温度計、攪拌機、ガス吹込管、及び、還流冷却管を備えた四ツ口フラスコを反応容器として、エポキシ化合物として平均エポキシ当量185のビスフェノール型エポキシ化合物であるアラルグイドGY-250（商品名、チバ・ガイギー社製）185部、グリシジルメタクリレート142部、ハイドロキノン0.10部、及び、トリエチルアミン2.4部を仕込んで、115℃まで昇温後、空気気流中、リン酸エステル（メタ）アクリレートとしてライトエステルP-1M（商品名、共栄社化学社製）231部を滴下した。その後、115℃で1.5時間反応して、リン含有エポキシメタクリレートを得た。これに更に、ベンゾグアナミン159部、及び、スチレン239部を配合して本発明にかかるラジカル硬化型難燃性樹脂組成物（1）を得た。

【0051】調製例2

調製例1と同様の反応容器に、グリシジルメタクリレート284部、ハイドロキノン0.10部、トリエチルアミン2.4部を仕込んで、115℃まで昇温後、空気気流中、ライトエステルP-1M（商品名）231部を滴下した。その後、115℃で1.5時間反応して、リン含有エポキシメタクリレートを得た。これに更に、ベンゾグアナミン110部、及び、スチレン221部を配合して本発明にかかるラジカル硬化型難燃性樹脂組成物（2）を得た。

【0052】調製例3

調製例1と同様の反応容器に、グリシジルメタクリレート284部、ハイドロキノン0.10部、トリエチルアミン2.4部、及び、ベンゾグアナミン110部を仕込んで、115℃まで昇温後、空気気流中、ライトエステルP-1M（商品名）231部を滴下した。その後、115℃で1.5時間反応して、ベンゾグアナミンを含有したリン含有エポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン221部を配合して本発明にかかるラジカル硬化型難燃性樹脂組成物（3）を得た。

【0053】比較調製例1

調製例1と同様にして、リン含有エポキシメタクリレートを得た。これに更に、スチレン239部を配合して比較のラジカル硬化型樹脂組成物（1）を得た。

【0054】比較調製例2

調製例1と同様の反応容器に、アラルグイドGY-250（商品名）370部、メタクリル酸172部、ハイドロキノン0.10部、及び、トリエチルアミン2.3部を仕込んで、空気気流中、115℃で6.5時間反応して、エポキシメタクリレートを得た。これに更に、ベンゾグアナミン154部、及び、スチレン232部を配合して比較のラジカル硬化型樹脂組成物（2）を得た。

【0055】実施例

調製例1～3で得られたラジカル硬化型難燃性樹脂組成物（1）～（3）それぞれ100重量部に、水酸化アルミニウム（商品名「ハイジライトH-321」、昭和電工社製）150重量部、及び、硬化剤（商品名「パーブチルZ」、日本油脂社製）1.0重量部を加えて均一に混合することにより、硬化剤を添加したラジカル硬化型難燃性樹脂組成物（1）～（3）をそれぞれ調製した。次いで、3mmのスペーサをはさんだガラス板のケースの中に、硬化剤を添加したラジカル硬化型難燃性樹脂組成物をそれぞれ注入し、熱風循環式乾燥炉中、100℃で30分間、次いで、175℃で30分間硬化させた。硬化後、室温まで冷却して、ガラス板を除去して硬化物（1）～（3）をそれぞれ得た。以下に示す評価方法により、得られた硬化物（1）～（3）を評価した。その結果を表1に記載した。

【0056】評価方法

（1）難燃性試験

得られた硬化物を、それぞれ長さ70mm、幅6.5±0.5mmの短冊にカットして難燃性の試験片とした。難燃性の評価方法は、JIS K 7201（1995）「酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法」に準拠して酸素指数で行った。酸素指数とは、難燃性を表す指標であり、所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な混合ガスの容量%で表される最低酸素濃度の数値であり、数値の大きいものが自消性が高く燃えにくく、難燃性が高いといえる。

【0057】（2）耐アルカリ性試験

得られた硬化物を、水酸化ナトリウムを10重量%含む水溶液に、80℃で1時間浸漬した。浸漬後に、硬化物の表面の白化状態を目視で観察して、以下に示した基準により評価した。

◎：全く白化せず、外観変化なし。

○：わずかに白化しているが、ほとんど外観変化なし。

△：部分的に白化している。

×：全体に白化している。

【0058】比較例

比較調製例1及び2で得られた比較のラジカル硬化型樹脂組成物(1)及び(2)を用いて、実施例と同様にして比較の硬化物(1)及び(2)をそれぞれ得た。得られた比較の硬化物(1)及び(2)を実施例と同様にして評価した。その結果を表1に記載した。

【0059】

【表1】

	実施例			比較例	
	硬化物			比較の硬化物	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)
難燃性 酸素指数	48	47	47	45	35
耐アルカリ性	○	○	◎	×	△

【0060】表1から明らかなように、実施例において、硬化物(1)～(3)は、酸素指数がすべて高い値にあることから、十分な難燃性を有するとともに、耐アルカリ性試験において硬化物の表面がほとんど変化しないことから優れた耐アルカリ性を有していた。

【0061】一方、比較例において、比較の硬化物(1)は、本発明にかかる硬化物よりも劣るもののある程度の難燃性を有していた。しかし、耐アルカリ性が悪かった。また、比較の硬化物(2)は、リン原子を含有

しないため、酸素指数の値が低く難燃性が劣っていた。

【0062】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述の構成よりなるので、硬化物としての十分な難燃性を有し、十分な耐アルカリ性をも有している。本発明の硬化物は、十分な難燃性を有し、十分な耐アルカリ性をも有することから各種の用途に用いることができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 AA05 PA43 PA44 PB29 PC02
4J027 AB03 AC03 AE02 AE03 AE07
AJ01 AJ06 AJ08 BA05 BA07
BA09 BA13 BA15 BA17 BA18
BA21 BA22 BA26 CA35 CA36
CA38 CB04 CB09 CD01
4J036 AA01 AA05 AK13 CA21 CA22
CC02 DB29 DC45 EA09 EA10
FA03